

**THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING
AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD**

Best Available Images

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

BLACK BORDERS

TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT

BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE

VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS

UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE
COPY. AS RESCANNING *WILL NOT*
CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT
REPORT THE IMAGES TO THE
PROBLEM IMAGE BOX.**

FINE SPHERICAL A TYPE ZEOLITE AND ITS MANUFACTURE

Patent Number: JP56059618
Publication date: 1981-05-23
Inventor(s): KASHIWASE HIROYUKI; others: 02
Applicant(s): NIPPON CHEM IND CO LTD:THE
Requested Patent: JP56059618
Application Number: JP19790135895 19791023
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B33/28
EC Classification:
Equivalents: JP1313118C, JP58054088B

Abstract

PURPOSE:To obtain A type zeolite of fine spherical crystal suitable for use as a pigment, etc. by catalytically reacting an aqueous sodium silicate soln. and an aqueous sodium aluminate soln. in a specified molar ratio to form aluminosilicate gel and crystallize the gel by aging at a high temp.
CONSTITUTION:An aqueous sodium silicate soln. and an aqueous sodium aluminate soln. are catalytically reacted at ≤ 60 deg. in an $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 0.5- 1.5 by instantaneous mixing with a static mixer, a centrifugal pump or the like without causing back mixing to prepare uniform gel. This gel is then crystallized by aging at a temp. from the reaction temp. to 80 deg.C and filtered to obtain the titled A type zeolite. The zeolite has 0.7-1.2 diffracted ray intensity ratio in its X-ray diffraction pattern, consisting of spherical fine particles having $\leq 1\mu$ particle size with a uniform particle size distribution.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭56—59618

⑫ Int. Cl.³
C 01 B 33/28
// C 11 D 3/08

識別記号

庁内整理番号
6765—4G
7419—4H

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月23日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 微細な球状A型ゼオライトおよびその製造法

⑮ 特 願 昭54—135895

⑯ 出 願 昭54(1979)10月23日

⑰ 発 明 者 柏瀬弘之

船橋市習志野台 2—44—15

⑱ 発 明 者 木ノ瀬豊

東京都江戸川区小松川 1—10

⑲ 発 明 者 佐藤源一

東京都江戸川区小松川 1—10

⑳ 出 願 人 日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸 9 丁目15番 1
号

㉑ 代 理 人 弁理士 豊田善雄

明 細 書

1. 発明の名称

微細な球状A型ゼオライトおよびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) X線回折図における回折強度比 ($I(111)/I(100)$) が 0.7 乃至 1.2 であり、かつ粒径が実質的に 1μ 以下の粒度分布の整った球状微粒子からなることを特徴とするA型ゼオライト。

(2) 液相中における接触1分後の陽イオン交換能が少なくとも 100mg CaO/g ゼオライトおよび 10mg MgO/g ゼオライトである初期陽イオン交換速度の速い特許請求の範囲第1項記載のA型ゼオライト。

(3) 光透過率粒度分布測定法で平均粒子径が 1μ 以下、電子顕微鏡観察による粒径が $0.1\sim 0.5\mu$ の範囲で実質的に整った球状であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のA型ゼオライト。

(4) 珪酸ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液とを反応させてアルミノ珪酸塩ゲルを生成させた後、該ゲルを熱成して結晶化させることによりA型ゼオライトを製造する方法において、珪酸ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダとを反応系のモル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) が 0.5 乃至 1.5 となるような量的割合でバックミキシングのない瞬間混合によつて接触反応させて均一なゲルを得た後、次いで反応温度よりも高い温度で該ゲルを熱成して結晶化させることを特徴とする微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(5) バックミキシングのない瞬間混合はステイックミキサーを用いて行うことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(6) バックミキシングのない瞬間混合は遠心ポンプを用いて行うことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(7) アルミノ珪酸塩のゲルを生成させる反応温度が 60°C 以下、かつ結晶化温度が 80°C 以下で

あり、かつ結晶化速度が反応速度よりも高いことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

18) 結晶化したA型ゼオライトを分別して回収される母液を濃縮し、原料のアルミン酸ソーダ水溶液の一部として循環使用することを特徴とする特許請求の範囲第4～7項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

19) 瞬間混合させる硫酸ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液との容積比が1:0.6乃至1:4であることを特徴とする特許請求の範囲第4～8項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は極めて微細な球状結晶であるA型ゼオライト及びその製造法に係る。

従来より、ゼオライト（結晶性アルミノ硫酸ナトリウム）がイオン交換能を有することは知られており、最近ではこれを利用した洗剤用ビルダーとしての用途開発が盛んになつてゐる。A型ゼオライトもそのようなゼオライトの一種であるが、

3

SiO₂ 源として酸性白土、活性白土等の粘土鉱物の特殊な出発原料を用いており、硫酸ソーダを原料として用いた場合は平均粒径1μ以下のA型ゼオライトは得られていない。

また、ゼオライトの粒子が微細になればなる程、粒子が二次凝集しやすくなるが、結晶の形状が球状であれば、この二次凝集を防止できるばかりでなく、粉体として分散性が良く、充填剤として使用した場合飛密充填しやすく、その他物理化学的な面において特異な性能を具備したものとなる。しかし、結晶の形状が球形のゼオライトが得られた例は未だかつてない。

本発明は第一に、以上に述べる如く、未だかつて得ることの出来なかつた粒径が1μ以下の極めて微細な球状結晶A型ゼオライトを目的とする。それと共に第二に、エネルギー消費が少なく、装置がコンパクトな製造時間の短かい工業性の高い連続的製造方法を目的とする。

以下に本発明の内容を詳細に説明する。

本発明にかかる製造方法で使用する原料は硫酸

5

特開昭56-59618 (2)

その製造は、一般には各成分の溶液を混合して非晶質アルミノ硫酸ゲル（以下単に「ゲル」と言う）を析出させ、これを結晶化させる方法に依つてゐる。

ゼオライトの生成は、原料液濃度、SiO₂/Al₂O₃モル比、ゲル生成方法、熟成温度、熟成時間等の多数の因子によつて左右される為、用途に従つてこれ等の因子を種々組み合わせた製造法が数多く提案されている。

ゼオライトの粒子が微細であることは周知の如く種々の点で優れた特性を有するが、従来、粒径が1μ以下の例はほとんどない。わずかに特開昭52-42484号と特開昭52-66503号があるが、前者に開示されているA型ゼオライトは結晶の粒径が平均0.25～8μの粒度分布の不揃いなものであり、且つ結晶の形状は立方体である。また、その製造方法は連続式でなく回分式である。後者も1μ以下の結晶が得られる場合もあるというにすぎず、その結晶の形状は立方体であり、製造方法は回分式である。しかもこの方法は

4

ソーダ溶液とアルミン酸ソーダ溶液であり、その濃度は次に示す通りである。

硫酸ソーダ溶液: Na₂O 5～20%

SiO₂ 5～20%

アルミン酸ソーダ溶液: Na₂O 10～15%

Al₂O₃ 5～10%

本発明の製造方法で最も重要な部分はアルミン酸ソーダ溶液と硫酸ソーダ溶液とを混合して非晶質アルミノ硫酸ゲルを得る反応におけるゲルの調整方法にある。

すなわち本発明はアルミン酸ソーダ溶液と硫酸ソーダ溶液をバックミキシングのない状態で連続的に瞬間完全混合させることにより均一なゲルを調整させる点に特徴を有する。この目的のため本発明ではスタティックミキサー、遠心ポンプ等を使用しており、これにアルミン酸ソーダ溶液と硫酸ソーダ溶液を同時に注入して均一ゲルを連続的に調整する。

本発明で定義する瞬間混合とは、アルミン酸ソーダと硫酸ソーダの溶液がスタティックミキサーに

6

注入されてから排出されるまでの時間が極めて短かいことであり、通常は秒単位又はそれ以下で行なわれる。なお特開昭50-70289号公報にはゲル調整のときせん断力を付与して調整する方法が記載されているが、この方法は瞬間混合ではなく回分式で長時間せん断力を与えて混合しており、本発明の製造方法とは本質的に異なるものである。

本発明の方法において、瞬間混合機に注入するアルミン酸ソーダ溶液と硫酸ソーダ溶液の量的比率は反応系のモル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)が0.5乃至1.5、好ましくは0.8乃至1.2となるようにする。A型ゼオライトの組成は $(1.0 \pm 0.2) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0 \pm 0.5) \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で示され、その成分モル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)は約2.0であるが、本発明の方法では原料のモル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)が0.5乃至1.5の割合で混合し反応させてゲルを生成せしめ、次いで後述する如くこのゲルを含む反応生成物を加熱、熟成してゲルを結晶化($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)モル比約2.0のゼオライト

7

とともに、得られたゼオライトスラリーのスラリー濃度が低くなり、それに伴い製造装置が大形化するために工業的な製造法としては好ましくない。又、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比2から離れすぎると、A型ゼオライトが結晶しにくくなる。

以上の理由により、瞬間混合機を用いて調整するゲルの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は0.5～1.5より好ましくは0.8～1.2である。また、この時の硫酸ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液との容積比は1:0.6乃至1:4である。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比との関係で、この各値比の範囲を超えて、希薄な溶液を用いると、アルミン酸ソーダ水溶液の循環使用に際しての濃縮のために多量の水分を蒸発させねばならなくなり適当でない。

また、この範囲を超えて濃厚な溶液を用いるとスタティックミキサー等の混合機を明そくしてしまふ恐れがある。

次にゲルを調整するときの反応温度、つまりアルミン酸ソーダと硫酸ソーダの液温についてであ

8

りAを生成させるのである。

つまり反応系には、常にA型ゼオライトの組成に比して明らかに過剰の Al_2O_3 成分(アルミン酸ソーダ)が存在することになり、この過剰のアルミン酸ソーダがスタティックミキサー等による反応系の瞬間完全混合効果と相俟つてゼオライト結晶の特定の面の発達を著しく抑制して結晶粒子の形状に第2図の電顕写真に見られるような丸みを与えるとともに粒子の成長を格段に抑制し、微細な結晶を得る効果を発揮するものとみられる。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.5を超えるとゼオライトの結晶の粒径は急速に大きくなりと共に結晶の丸みも失われて立方体に近くなる。

例えば $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比約2.0の割合で反応し、調整されたゲルを熟成し結晶化して得られたゼオライト粒子は1～2 μ 以上の粒径を有する一軸角のとれた立方型結晶である。

また $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が0.5以下で調整されたゲルを結晶化して得られたゼオライト粒子は、モル比1.0のものに比べて粒径が少し大きくなる

9

るが、70℃以上で調整された場合は、ゲルの活性が高く、その後の結晶化もごく短時間で終了するわけであるが、得られるゼオライトの粒径が1 μ を超えるようになり、あまり好ましくはない。従つて、ゲルを調整するときの原料液温度は60℃以下の範囲が良く、その後の結晶化温度よりも低い温度で調整するのが好ましい。

このようにして瞬間混合によつて調整されたゲルは、その後の結晶化の過程で、ごく短時間で結晶化が終了すると云う特徴がある。A型ゼオライトの一般的な結晶化の条件としては、反応温度50～150℃、結晶化時間1～10時間くらいであり、反応温度が低いと結晶化時間が長いかると云う関係がある。本発明者らの実験によれば、混合槽を用いて通常の方法で添加混合して得たゲルを結晶化させた場合、結晶化終了まで70℃で2hr、60℃で3～4hr必要であつた。ところが瞬間混合により調整されたゲルは70℃で0.5hr、60℃で1hrで結晶化が終了し、従来法の1/2～1/3の時間に短縮されることが判明した。

10

これは製造上大きな特徴であり、ひいては製造コスト面でも安価なゼオライトを大量に提供できるものである。結晶化温度を更に高くした場合は、より早く結晶化が終了するが、得られるゼオライトの粒径がやや大きくなる傾向があり、またエネルギー節約上もあまり大きなメリットはない。逆に本発明の特徴は結晶化時間が大巾に短縮された結果比較的低温でも工業的にコンパクトに大量に製造可能なことであり、結晶化温度は80℃以下、好ましくは40～60℃、結晶化時間1(60℃)～5(40℃)hrが適当である。なお、前述の如く、結晶化温度は、ゲル調整反応温度よりも高い点に特徴がある。

更にゼオライト結晶粒子の大きさに影響を及ぼす因子としてゼオライトスラリー中の母液のNaOH濃度があげられる。本発明では母液のNaOH濃度としては10～16%が適当であり、10%以下のときは得られるゼオライト結晶が大きくなり、また結晶化終了までの時間が大巾に長くなる。逆に母液NaOH濃度を16%以上にした

11

たが、本発明により得られた球状ゼオライトの場合は0.7乃至1.2程度であり、(100)面に比べて(111)面の発達著しいことがあげられる。また電顕写真でゼオライトの個々の粒子を観察すると何れも大変に整った球状を呈していることが認められる。また電顕写真によればほとんどが0.5μ又はそれ以下、0.1μ以上の結晶粒径であり、微細であると同時に極めて密な粒度分布を有している。このように均一で整った球状結晶からなるため粒子が密に並び、その集合体の表面は光沢がある。

本発明にかかる微細球状ゼオライトはイオン交換能が大であり、液相中でにおける接触1分後の陽イオン交換能は少なくとも100mg CaO/gゼオライトおよび100mg MgO/gゼオライト以上であり、通常100～170mg CaO/gゼオライトに達する。

しかも、単にイオン交換能が大きいだけでなくイオン交換速度が速く、比較的低温でも速やかなイオン交換性能を発揮する。従つて、洗剤用ビルダーとしても最適であり、低温時の洗濯に際して

13

場合、瞬間混合により排出されるゲルの粘性が大きくなり、その後の作業性が悪くなる欠点が生じる。

結晶化が終了したゼオライトスラリーは分別により母液を分離し、分離した母液は水酸化アルミニウムを所定量溶解後、アルミン酸ソーダ溶液として循環利用する。また母液を分離したゼオライトは水にリバルブして洗浄、所望したのち乾燥粉砕して製品として供する。

上記、連続的製造方法をフローシートで表すと第1図の通りである。

本発明にかかる微細な球状結晶であるA型ゼオライトは、例えば、上記のような方法で製造されるが、その平均粒径は1μ以下であり、且つ粒径1μ以上のものはほとんど存在しない粒度分布の整ったものである。本発明の球状ゼオライトの結晶の特徴としてはX線回折図における(100)面からの回折線の強度に対する(111)面からの回折線の強度の比に顕著に示され、従来の立法体形結晶の場合はこの強度比が0.5乃至0.74程度であつ

12

もビルダーとして高性能を発揮する。

さらに、本発明による微細球状ゼオライトは、一般に純度が高く、水や溶剤、可溶剤、油、液状高分子など各種液体中への分散性や懸濁安定性も優れ、その球状結晶の特性を活かして、紙、パルプ、合成樹脂や合成繊維、ゴム、吸着特性を活かした顔料、塗料、接着剤など多くの分野で新たな用途がひらかれる。

以上の如く、本発明にかかるA型ゼオライトは、これまで全く知られていない球状結晶を有するものであり、且つ粒度の揃った1μ以下の微細なもので種々の優れた特性を備えている。又、このような微細球状ゼオライトは本発明にかかる製造方法によつて始めて製造されたものであり、しかもこの製造方法は連続的再循環式であつて装置はコンパクト、エネルギーの消費は少く、製造時間は短く製品の品質は一定する等工業的に価値の高いものである。

本発明を具体的に説明する為以下に実施例を記載する。

14

実施例 1

硫酸ソーダ水溶液 (Na_2O 10.8%, SiO_2 10.0%) とアルミン酸ソーダ水溶液 (Na_2O 14.0%, Al_2O_3 8.3%) をポンプを経由して反応系のモル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) がそれぞれ 1.0, 1.4, 2.0 となるような量の割合でスタティックミキサーに同時に連続的に注入してアルミノ硫酸塩ゲルを瞬間完全混合により生成させた。

ただし、反応時のスタティックミキサー中の内容物の平均滞留時間はいずれも 1.2 秒以下であり、各原料水溶液の温度は常温 (28℃) であった。

スタティックミキサーから連続的に流出する反応生成物は一定量ずつ受器に採取した。流出直後の反応生成物は半透明の流動し易い液体であるが、間もなく全体が濁りを増して白くなると共に流動性を失なって全体がゲル状ないし糊状となる。

このようにして、各モル比での反応により得られたゲル状ないし糊状の反応生成物を適度の攪拌のもとに 60℃ で 1 時間加熱熟成すると結晶化したゼオライトの微粒子とアルミン酸ソーダのアル

カリ溶液から成る流動性に富むスラリーが得られる。

このスラリー中のゼオライトをろ過洗浄によつて母液から分離したのち、X 線回折、電子顕微鏡、沈降法粒度分析器等により物質内容、X 線回折図における回折強度比 ($I(111) / I(100)$)、粒子の形状、粒度分布等を測定したところ第 1 表の結果が得られた。

第 1 表

反応時モル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$)		1 - 1	1 - 2	(比較例)
物質内容		1.0	1.4	2.0
回折 X 線強度比 ($I(111) / I(100)$)		1.0	0.95	0.55
粒子形状		球形	球形	二部角のとれた立方形
平均粒径 (μ)		0.5	0.4	
電子顕微鏡観察		0.2~0.4 μ の粒径均一に整った球状	同 左	1~2 μ 程度の粒子が中心 1 μ 以下の細かいものも混る。
イオン交換能	初期イオン交換能 (1)	13.25 meq CaO/g 7.3 meq MFO/g	13.15 meq CaO/g 7.1 meq MFO/g	7.22 meq CaO/g 7.3 meq MFO/g
	最大イオン交換容量 (2)	17.5.1 meq CaO/g 6.2 meq MFO/g	17.3.0 meq CaO/g 6.4.2 meq MFO/g	16.7.3 meq CaO/g 4.7.7 meq MFO/g

注 (1): 5℃ で 1 分間、試料溶液 (CaCl_2 , MgCl_2) 9/1, 1.00 ml に試料 1 g を添加した後所定時間終了ときの測定値。

(2): 25℃ で 15 分間、

原料 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 1.0, 1.4 を用いて得られたゼオライトを電子顕微鏡で見ると第2~4図に示す電子顕微鏡写真のとおりである。写真の下部の白線の間隔が 1μ である。第2図はモル比 1.0 の場合であり、(A) は 5,000 倍、(B) は 20,000 倍で、ゼオライトの粒子は粒径 1μ 以下の微細で整った球状結晶であることがわかる。このように均一で整った球状結晶からなるため、これ等を乾燥したものは第3図の写真 (A) は 5,000 倍、(B) は 20,000 倍に示す如く、粒子が密に並び表面は光沢を有する。第4図はモル比 1.4 の場合であり (A) は 5,000 倍、(B) は 20,000 倍であり、モル比 1.0 の場合と同様のゼオライト粒子が観察される。原料モル比 2.0 から得られたゼオライトは第5図の写真に示す如く粒径が $1\sim 2\mu$ と大きく、幾分角ばっている。

実施例 2

実施例 1 で用いた硫酸ソーダ水溶液およびアルミン酸ソーダ水溶液をそれぞれ 170 ml/min および 340 ml/min の割合で遠心ポンプ (イワキ

18

にして原料液温 28°C で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 1.0 のゲルを瞬間混合により調製した。次いでこのゲルを、 40°C 、 50°C 、 60°C 、 80°C で結晶化させたが、結晶化温度の差にかかわらず得られたゼオライトは 0.5μ 以下の粒径のものであつた。

実施例 4

実施例 1 で使用したと同じ硫酸ソーダ水溶液 329 部と同じくアルミン酸ソーダ水溶液 657 部とを用いて、モル比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) が 1 となる割合で実施例 1 と同様にスタックミキサーに通じて瞬間混合させてアルミノ珪酸ソーダのゲルを得た。次いで、このゲルを温度 60°C にかいて約 1 時間電押して熱成すると、結晶化したアルミノ珪酸塩のスラリー 286 部を得た。次いで、このスラリーを圧過分離し、ゼオライトケーキ 200 部と母液 786 部を得たが母液は $\text{Na}_2\text{O} : 12.5$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3.0$ 重量%の組成であつた。回収された母液を 604 部になるまで加熱濃縮し、その組成は $\text{Na}_2\text{O} : 16.3$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 3.9$ 重量%であつた、この濃縮母液 604 部に水酸化

20

マグネットポンプ MD15) の吸入口に連続的に注入することによりバックミキシング状態のない瞬間完全混合してアルミノ珪酸塩ゲルを生成させた。このときの両液の接触からゲル生成までのポンプ内平均滞留時間は極めて瞬間的な時間であり、反応温度は常温 (28°C) であつた。次いで連続的に流出する糊状ゲルを別の容器に移して攪拌しつつ 60°C で 1 時間加熱熱成して結晶させた。次いで、母液を分離し、固形物を水洗および乾燥して A 型ゼオライトを得た。このものの物性をみたところ、X 線回折の強度比 ($I(111)/I(100)$) は 0.90、沈降法粒度分析器による粒度は 1μ 以下が 83.6%、電子顕微鏡では $0.2\sim 0.4\mu$ が殆ど、球状 A 型ゼオライトであつた。また陽イオン交換能は、 5°C 、1 分間では 125.4 CaO mg/g 、 12.0 MgO mg/g と初期交換能力が良好で最大容量は 172.3 CaO mg/g 、 62.5 MgO mg/g (15 分値 25°C) であつた。

実施例 3

実施例 1 と同じ原料を用いて、実施例 1 と同様

19

アルミニウム 53 部を添加し、攪拌下加熱溶解して、 $\text{Na}_2\text{O} : 14.7$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 9.3$ 重量%の組成を有するアルミン酸ソーダ溶液 657 部を得た。このアルミン酸ソーダを用いて、先の実施例で用いた硫酸ソーダ水溶液とを前記と同じ条件と操作にてアルミノ珪酸塩のゲルと瞬間的に調製し、次いで、同じ条件で加熱熱成して結晶化させた。

かくして、最初の原料を用いて調製されたゼオライトと母液の循環使用に關づいて調製されたゼオライトとはいずれも電子顕微鏡での観察すると $0.2\sim 0.4\mu$ の微細な球状の粒子で実質的な差異はなく、両者とも X 線回折図における強度比 ($I(111)/I(100)$) は $0.95\sim 1.0$ の範囲であつた。従つて、ゲルの結晶化時間などの処理条件が極めて合理化され、しかも母液は水バランスを考慮すれば製品に何らの支障もなく循環使用できることが確認された。

実施例 5

実施例 1 と同様の原料を用い、更に NaOH を必要に応じて加え、母液中の NaOH 濃度が 2.8%、

21

10.9%、14.6%になるように常速で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比1.0のゲルを瞬間混合により調製した。次いでこのゲルを60℃で結晶化させゼオライト4Aを得た。母液 NaOH 濃度7.8%に調製したゲルは結晶化終了まで4~5hr かかり、また得られたゼオライトは1μ前後の結晶粒径を有していたが、母液 NaOH 濃度10.9%と14.6%に調製されたゲルから得られたゼオライトは約1hr で結晶化が終了し、0.5μ以下の粒径を有していた。なおいずれの場合も粒子形状は球状結晶であつた。

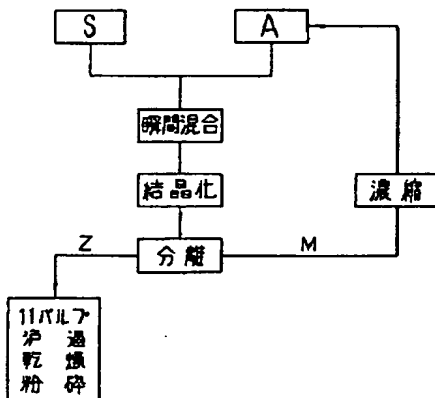
比較例 1

実施例1と同じ原料を用いて、アルミン酸ソーダ1000部と珪酸ソーダ500部を混合槽を用いてパッチ式で攪拌混合し、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比1.0のゲルを調製した。次いでこのゲルを70℃で2hr 結晶化させA型ゼオライトを得た。

得られたゼオライトは第6図の電顕写真に示すように1~2μの結晶粒径を有し、その形状は立方体型であつた。

22

第1図



4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法のフローシートの略図である。第2図(A)は実施例1における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比1.0で得られた結晶の5,000倍電子顕微鏡写真である、同図は同じく20,000倍電子顕微鏡写真、第3図(A)は第2図と同じ結晶の乾燥表面の5,000倍電子顕微鏡写真、同図はその20,000倍電子顕微鏡写真、第4図は実施例1における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比1.4で得られた結晶の5,000倍電子顕微鏡写真である。第5図は実施例1における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比2.0で得られた結晶の5,000倍電子顕微鏡写真、第6図は比較例による結晶の5,000倍電子顕微鏡写真である。

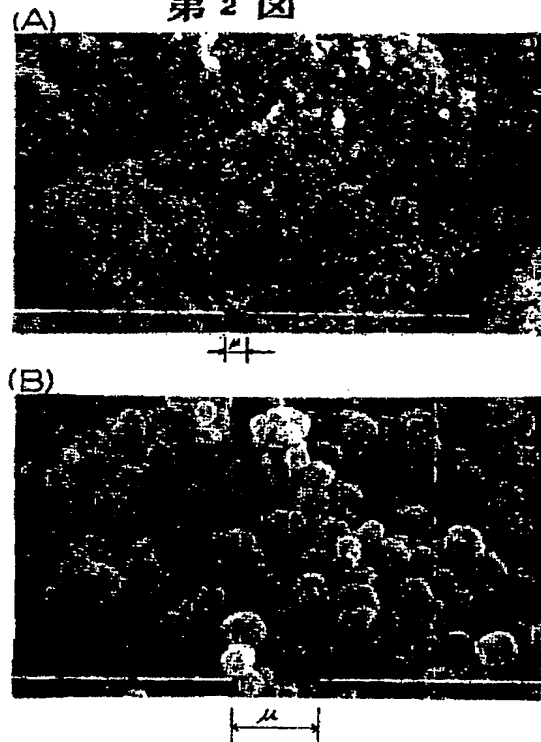
S・・・珪酸ソーダ水溶液、A・・・アルミン酸ソーダ水溶液、
M・・・母液、Z・・・ゼオライト。

出 願 人 日本化学工業株式会社

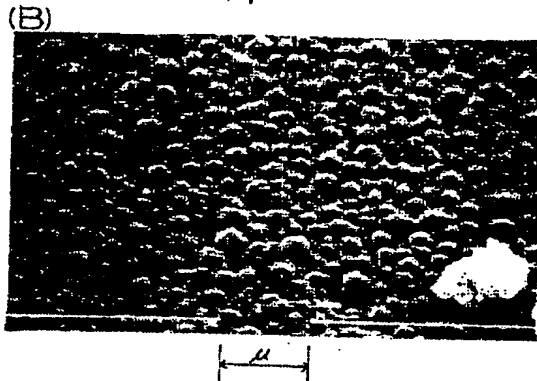
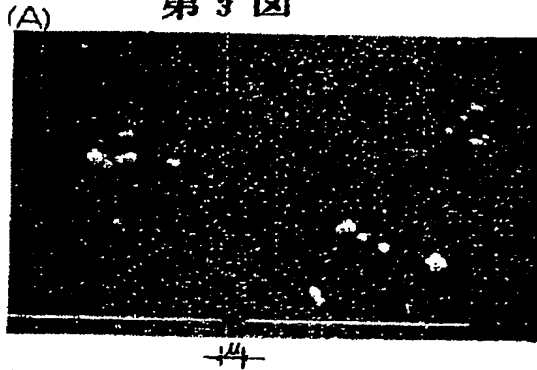
代 理 人 豊 田 善 雄

23

第2図



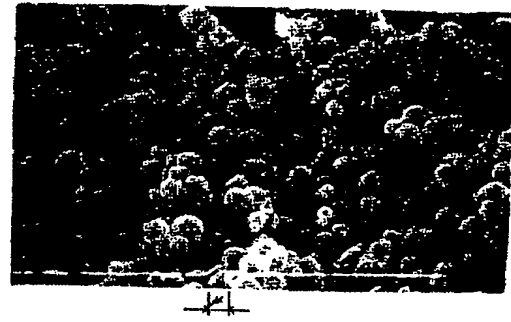
第3図



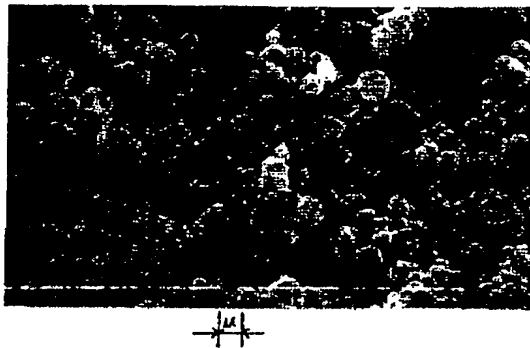
第4図



第5図



第6図



手続補正書

昭和55年4月19日 第3次

特許庁長官 川原 龍雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年特願才135895号

2. 発明の名称

炭素な球状A型ゼオライトおよび
その製造法

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

日本化学工業株式会社

代表者 朝 橋 幹

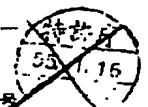
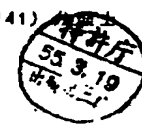
4. 代理人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 豊田 善雄



5 補正の対象

「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄及び「図面の簡単な説明」の欄並びに図面
 6 補正の内容

6-1 「特許請求の範囲」を別紙の通り補正する。

6-2 「発明の詳細な説明」^{12列A}及び「図面の簡単な説明」^{12列A}を以下の通り補正する。

1) 明細書オ7頁20行～オ8頁1行の「化
 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ……である。」を「化させ、
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) 約20のA型ゼオライト

を生成させるのである。」に訂正する。

2) オ9頁6～7行の「調整するゲル」
 を「ゲルを調整する際の反応系」に訂正する。

3) オ12頁5行の「分離した母液は」
 の次に「苛性ソーダを添加し、さらに」を挿入する。

4) オ13頁10行の「子が密に並び、
 その集合体の表面は光沢がある。」を「子が密
 に並び、その集合体の表面は光沢を示す程

である。」に訂正する。

5) オ14行の「10 ㍉ MPO/ゼ
 オライト以上」を「10 ㍉ MPO/ゼオライト以
 上」に訂正する。

6) オ16頁6行の「(1(111)/
 (1(100))」を「(1(111)/1(100)
)」に訂正する。

7) オ17頁オ1表における(比較例)
 の粒子形状の「二部角のとれた立方形」を「一
 部角のとれた立方形」に訂正する。

8) オ18頁1-1の
 初期イオン交換能の「7.8 ㍉ MPO/g」を「15.3
 ㍉ MPO/g」に訂正する。

9) オ18頁1-2の初
 期イオン交換能の「7.1 ㍉ MPO/g」を「15.1
 ㍉ MPO/g」に訂正する。

10) オ18頁9行の「これ等」を「その
 水性スラリー」に訂正する。

11) オ19頁11行の「……に並び表面
 は」の次に「極めて平滑で」を挿入する。

12) オ19頁1行の「……の吸入口に」
 の次に「同時に」を挿入する。

13) オ20頁2行の「バックミキシング
 状態のない」を「バックミキシングのない状態
 で」に訂正する。

14) オ20頁19～20行の「 Al_2O_3 ;
 39重量%

を「 Al_2O_3 ; 39重量%」に訂正
 する。

15) オ22頁1行の「……14.6%に
 なるように」の次に「したのち」を挿入する。

16) オ23頁3～4行の「ゼオライト4A」
 を「A型ゼオライト」に訂正する。

17) オ23頁4行の「……7.8%に調整
 し」を「7.8%の割合となるように調整し」に
 訂正する。

18) オ23頁7～8行の「……14.6%
 に調整された」を「……14.6%の割合となる
 ように調整された」に訂正する。

19) オ25頁6行の「……同じ結晶の」
 の次に「水性スラリーの」を挿入する。

6-3 図面を別紙の通り訂正する。

〔別紙〕

特許請求の範囲

(1) X線回折図における回折強度比($I(111)/I(100)$)が0.7乃至1.2であり、かつ粒径が実質的に1 μ 以下の粒度分布の整った球状微粒子からなることを特徴とするA型ゼオライト。

(2) 液温5℃における接触1分後の陽イオン交換能が少なくとも100mg CaO/gゼオライトおよび100mg H₂O/gゼオライトである初期陽イオン交換速度の速い特許請求の範囲外1項記載のA型ゼオライト。

(3) 沈降法粒度分析器による粒度測定法で平均粒子径が1 μ 以下、電子顕微鏡観察による粒径が0.1~0.5 μ の範囲で実質的に整った球状であることを特徴とする特許請求の範囲外1項記載のA型ゼオライト。

(4) 珪酸ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液とを反応させてアルミノ珪酸塩ゲルを生成させた後、該ゲルを熟成して結晶化させることにより

(8) 結晶化したA型ゼオライトを分別して回収される母液を濃縮し、原料のアルミン酸ソーダ水溶液の一部として循環使用することを特徴とする特許請求の範囲外4~7項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(9) 瞬間混合させる珪酸ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液との容積比が1:0.6乃至1:4であることを特徴とする特許請求の範囲外4~8項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

特開56-59618(10)

A型ゼオライトを製造する方法において、珪酸ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダとを反応系のモル比(SiO_2/Al_2O_3)が0.5乃至1.5となるような量的割合でバックミキシングのない瞬間混合によつて接触反応させて均一なゲルを得た後、次いで反応温度よりも高い温度で該ゲルを熟成して結晶化させることを特徴とする微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(5) バックミキシングのない瞬間混合はスタタイツクミキサを用いて行うことを特徴とする特許請求の範囲外4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(6) バックミキシングのない瞬間混合は遠心ポンプを用いて行うことを特徴とする特許請求の範囲外4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

(7) アルミノ珪酸塩のゲルを生成させる反応温度が60℃以下、かつ結晶化温度が80℃以下であり、かつ結晶化温度が反応温度よりも高いことを特徴とする特許請求の範囲外4項記載の微細な球状A型ゼオライトの製造法。

第1図

